

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/069705 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A01N 25/30**,  
63/00, 63/04 // (A01N 63/00, 25:30) (A01N 63/04, 25:30)

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/01371**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Februar 2002 (09.02.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
101 07 714.9 19. Februar 2001 (19.02.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG**  
[DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **MAINX, Hans-Georg**; Feldstrasse 17, 42799  
Leichlingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BELL, Doris**  
[DE/DE]; Am Ellerforst 43, 40625 Düsseldorf (DE).  
**KOPP-HOLTWIESCHE, Bettina** [DE/DE]; Tönis-  
strasse 29, 40599 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AU, AZ, BR, CA, CN,**  
**JP, MX, US.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **ADJUVANTS FOR BIOLOGICAL PESTICIDES**

(54) Bezeichnung: **ADJUVANTIEN FÜR BIOLOGISCHE PFLANZENSCHUTZMITTEL**

(57) Abstract: The invention relates to the use of compounds of formula:  $RO-(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-R'$ , in which RO represents an alcohol component, selected from the group of branched or linear, saturated or unsaturated monovalent alcohols comprising between 1 and 6 C atoms or polyols comprising between 2 and 12 C atoms and between 2 and 6 hydroxyl groups; R' represents hydrogen and/or an ester group  $CO-R''$ , in which R'' stands for a branched or linear, saturated or unsaturated alkyl group comprising between 5 and 29 C atoms; m is a number between 1 and 10 and n equals zero or a number between 1 and 40 and/or to the use of alkyl glycosides as toxicologically safe adjuvants for pesticides containing biological material.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird die Verwendung von Verbindungen der Formel:  $RO-(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-R'$  in der RO für eine Alkoholkomponente, ausgewählt aus der Gruppe der verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen oder Polyolen mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen und R' für Wasserstoff und/oder eine Estergruppe  $CO-R''$  steht, in der R'' einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 5 bis 29 C-Atomen bedeutet, m eine Zahl zwischen 1 und 10 ist und n Null ist oder eine Zahl zwischen 1 und 40 bedeutet und/oder Alkylglycosiden als toxikologisch unbedenkliche Adjuvantien für Pflanzenschutzmittel, die biologisches Material enthalten.

WO 02/069705 A1

## Adjuvantien für biologische Pflanzenschutzmittel

---

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten alkoxylierte Verbindungen und/oder Alkylglykosiden als Adjuvantien in biologischen Pflanzenschutzmitteln.

Für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln sind neben den Wirkstoffen in der Regel auch sogenannte Adjuvantien einzusetzen, welche die Formulierbarkeit der Mittel verbessern oder besondere Effekte bei der Anwendung der Mittel ermöglichen. Die WO 96/22109 beschreibt die Verwendung von ethoxylierten Fettsäureestern mit bestimmten HLB-Werten zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln oder pharmazeutischen Zubereitungen. Diese Ester sind biologisch abbaubar und selbstemulgierend. Allerdings weisen Pflanzenschutzmittel, die diese Ester als Emulgatoren enthalten nicht immer eine ausreichende Stabilität, gerade bei hohen Temperaturen auf. Aus der DE 198 23 252 sind Mittel bekannt, die ethoxylierte Verbindungen, beispielsweise ethoxylierte Fettalkohole oder Ester enthalten, die als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln geeignet sind. In der US 5,958,104 werden Alkylglukoside als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln offenbart. Auch in der WO 99/55645 werden derartige zuckerhaltige Adjuvantien beschrieben.

Allerdings werden in neuerer Zeit zunehmend sogenannte biologische Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Nützlinge, wie Schlupfwespen, Raubmilben, Marienkäfer, Florfliegen oder Nematoden, aber auch verschiedene Mikroorganismen, beispielsweise *Bacillus thuringiensis*, Pilze wie *Verticillium lecanii* oder *Beauveria bassiana*, *Metharizum anisoplia* oder *Paecilomyces*arten, die ihrerseits die zu bekämpfenden Schädlinge vertilgen, parasitieren oder durch Infektion abtöten. In der Praxis werden häufig Ruhestadien oder Eier derartiger Nützlinge in an sich üblicher fester oder flüssiger Form formuliert, um diese leichter einsetzen zu können. In diesen Fällen ist es natürlich wichtig, solche Formulierungshilfsmittel einzusetzen, die keine toxische Wirkung auf das biologische Material ausüben können und trotzdem den gewünschten Adjuvanzeffekt aufweisen.

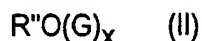
Überraschenderweise wurde gefunden, bestimmte alkoxylierte Verbindungen und/oder Zuckerderivate, die oben genannten Anforderungen erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von a) Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



5

in der RO für einen Alkoholrest, ausgewählt aus der Gruppe der verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen oder der Polyole mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen steht und R' für Wasserstoff und/oder eine Estergruppe - CO-R'' steht, in der R'' einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit  
10 1 bis 29 C-Atomen bedeutet, m eine Zahl zwischen 0 und 10 ist und n Null ist oder eine Zahl zwischen 1 und 100 bedeutet, vorzugsweise 1 bis 40 und/oder b) Alkylglycosiden der allgemeinen Formel (II)



15

eingesetzt werden, in der R'' einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht und x eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise 1,2 bis 2,0 bedeutet  
20 als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln, die biologische Material enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) können sowohl in festen als auch flüssigen Formulierungen verwendet werden. Sie bilden mit Wasser sowohl Dispersionen als auch Emulsionen. Im Rahmen dieser Anmeldung werden beide Typen unter dem Begriff Dispersion  
25 zusammengefaßt.

Die alkoxylierten Fettsäureester der Formel (I) sind bekannte Substanzen, die beispielsweise in der US 2,678,935, US 3,539,518, US 4,022,808 oder GB 1,050,497 beschrieben werden, deren Offenbarung auch Teil der vorliegenden Anmeldung ist.

30

Die alkoxylierten Fettsäureester können durch alle dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Veresterung von Fettsäuren mit alkoxyliertem Methanol, wie es die US 3,539,518

beschreibt. Dieses Verfahren ist jedoch mit einigen Nachteilen verbunden, es verläuft zweistufig, die Veresterung dauert sehr lange und die Produkte sind durch die hohen Reaktionstemperaturen gefärbt. Außerdem besitzen solchermaßen hergestellte Fettsäuremethylesterethoxylate nach der Veresterung relativ hohe OH-Zahlen, was für manche Anwendungen problematisch sein kann.

- 5 Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Umsetzung von Fettsäureestern mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren, wie in der US 4,022,808 beschrieben.

Vorzugsweise werden die Fettsäurealkylesteralkoxylate aber durch eine heterogen katalysierte Direktalkoxylierung von Fettsäurealkylestern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an calcinierten bzw. hydrophobierten Hydrotalciten hergestellt. Dieses Syntheseverfahren sind in den  
10 Offenlegungsschriften WO 90/13533 und WO 91/15441, deren Offenbarung auch Teil der vorliegenden Anmeldung ist, ausführlich beschrieben. Die dabei entstehenden Produkte zeichnen sich durch eine niedrige OH-Zahl aus, die Reaktion wird einstufig durchgeführt und man erhält hellfarbige Produkte. Die als Ausgangsstoffe dienenden Fettsäurealkylester können sowohl aus natürlichen Ölen und Fetten gewonnen als auch auf synthetischem Wege hergestellt werden.

15

Die alkoxylierten Fettsäureester enthalten mindestens 1 Mol Propylenoxidgruppen pro Mol Ester. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die pro Mol Ester zwischen 0 und 10 Mol Propylenoxid und 1 bis 100 Mol Ethylenoxideinheiten enthalten. Es ist bevorzugt, daß zusätzlich zu den Propylenoxideinheiten noch zwischen einer und 40 Ethylenoxidgruppen im Molekül enthalten sind.  
20 Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), die zwischen 1 und 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Ester enthalten. Besonders bevorzugt sind auch solche Verbindungen, die zwischen 0 und 10 Mol Propylenoxid- und 3 bis 100 Mol Ethylenoxidgruppen in Moleküle enthalten. Bei diesen gemischten Ethylenoxid/Propylenoxid-Addukten können sowohl solche Verbindungen verwendet werden, die mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt wurden, aber auch Verbindungen, die  
25 in zwei getrennten Schritten mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt wurden.

Werden Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, die als Alkoholrest RO Polyole enthalten, so beziehen sich die Angaben zur Menge der Ethylen- bzw. Propylenoxideinheiten (Indizes n und m) immer auf das gesamte Molekül. Die genaue Verteilung der Ethylen- bzw. Propylenoxideinheiten auf die verschiedenen Hydroxylgruppen der Polyole gehorcht aber bekanntermaßen einer vom  
30 Syntheseverfahren abhängigen Verteilungen.

Die Fettsäureesterreste  $-CO-R''$  enthalten Alkylreste  $R''$  mit 1 bis 29 C-Atomen, bevorzugt 5 bis 29. Als Fettsäurekomponente eignen sich natürliche oder synthetische Fettsäuren, insbesondere geradkettigte, gesättigte oder ungesättigte  $C_6$ - $C_{30}$  Fettsäuren, einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen- und Erucasäure.

Als Alkoholkomponente RO sind geradkettigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte einwertige Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, z.B. Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol und Cyclohexanol geeignet. Als Polyole mit 2 bis 6 C-Atomen können beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol Glycerin oder Trimethylolpropan und Pentaerythrit verwendet werden.

Grundsätzlich sind alle Hydroxylgruppen der Alkohole mit den Alkoxiden substituiert, allerdings sind nicht alle endständigen Alkoxidreste mit Estergruppen verschlossen. Wird von Polyolen als Alkoholkomponente RO ausgegangen, wie Glycerin oder Ethylenglykol, können die Mittel daher sowohl Verbindungen der Formel (I) enthalten, die durch Umsetzung der Vollester als auch der Partialester mit Alkoxiden erhalten werden. Es sind aber solche Verbindungen der Formel (I) bevorzugt, bei denen alle Hydroxylgruppen der Alkohole alkoxyliert und weiterhin alle endständigen Alkoxid-Gruppen mit Estergruppen der Formel  $-CO-R''$  verschlossen sind. Bei diesen bevorzugten Verbindungen steht der Rest  $R''$  in der Formel (I) daher ausschließlich für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 29 C-Atomen.

Erfindungsgemäß werden weiterhin vorzugsweise solche alkoxylierten Fettsäureester der Formel (I) eingesetzt, deren Fettsäurekomponente ausgewählt ist aus linearen, unverzweigten  $C_6$  bis  $C_{18}$  Fettsäuren und deren Alkoholkomponente Methanol darstellt, wobei diese Ester der Formel (I) vorzugsweise zwischen 0 und 3 Mol Propylenoxid und zwischen 1 und 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Ester enthalten. Solche Verbindungen können beispielsweise durch die oben beschriebenen Reaktionen von Palmitin-, Stearin-, Olein-, Linolin- oder Linolensäure Laurin- und Myristinsäure bzw. deren Estern mit Alkoxiden erhalten werden.

Geeignet sind auch alkoxylierte Ester, bei denen als Alkoholkomponente Glycerin verwendet wird und die Fettsäurekomponente ausgewählt wird aus gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen und die Ester zwischen 3 und 10 Mol Propylenoxid pro Mol Ester enthalten. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), die zusätzlich noch zwischen 1 und 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Ester enthalten. Derartige Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Glycerinestern natürlicher Fettsäuren wie beispielsweise Palm-, Raps-, Kokos-, Palmkern- oder vorzugsweise von Ricinusöl mit Ethylenoxid erhalten werden.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Verbindungen der Formel (I) sind nichtionische Verbindungen, die zusätzlich auch durch ihren HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-balance gemäß der Definition von Griffin; siehe Römpp Lexikon Chemie, 10. Auflage 1997, Seite 1764) charakterisiert werden können. Es sind solche Mittel bevorzugt, die Verbindungen der Formel (I) mit HLB-Werten zwischen 4 und 10 und insbesondere zwischen 5 und 9 enthalten.

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (II) stellen bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl  $x$  in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $x = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $x$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 2,0 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Un-

decylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligo-glucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Die Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) werden erfindungsgemäß als Adjuvantien in solchen Pflanzenschutzmitteln eingesetzt, welche biologisches Material enthalten. Darunter werden Dauerformen oder Eier sowie Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und Viren verstanden. Diese Pflanzenschutzmittel können die Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%. Im Falle von Nützlingen werden die fertig formulierten Mittel als Starterkulturen ausgebracht während im Falle das Mikroorganismen enthalten sind feste oder konzentrierte flüssige Formulierungen verwendet werden, die nach Verdünnung mit Wasser beispielsweise als Spritzbrühe eingesetzt werden können. Das Mengenverhältnis zwischen dem biologischem Material und den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) sollte vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 100 betragen.

Neben dem biologischen Material und den Verbindungen der Formel (I) können Pflanzenschutzmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung optional noch weitere übliche Inhaltsstoffe und Additive enthalten. Dazu zählen Lösungsmittel, wie Ethylen- oder Propylenglykole und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, feste Trägerstoffe, wie Lignin, Lignin-Derivate oder Tone und weitere bekannte Emulgatoren bzw. Dispergatoren. Die Dispersionen können auch zusätzlich noch wasserlösliche agrochemische Wirkstoffe enthalten.

Die Verwendung der Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) ist dahingehend vorteilhaft, das die Adjuvantien nur eine geringe bzw. keine Phytotoxizität aufweisen, eine hohe Toleranz gegenüber

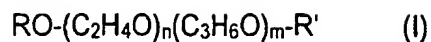
allen Arten von Mikroorganismen zeigen, keine humantoxischen Eigenschaften haben und Haut und Augen von Menschen nicht reizen, Nützlinge schonen sowie eine gute Netz- und Hafteigenschaft auf Pflanzen zeigen.



## Patentansprüche

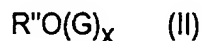
### 1. Verwendung von

a) Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der RO für einen Alkoholrest, ausgewählt aus der Gruppe der verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen oder der Polyole mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen steht und R' für Wasserstoff und/oder eine Estergruppe -CO-R'' steht, in der R'' einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 29 C-Atomen bedeutet, m eine Zahl zwischen 0 und 10 ist und n Null ist oder eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise 1 bis 40, bedeutet und/oder

b) Alkylglycosiden der allgemeinen Formel (II)



eingesetzt werden, in der R'' einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht und x eine beliebige Zahl zwischen 1 und 6 bedeutet, als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln, die biologisches Material enthalten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) R'' ausschließlich für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 29 C-Atomen steht.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) RO für einen Glycerinrest und R'' für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 17 bis 21 C-Atomen steht.

4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) n eine Zahl zwischen 1 und 6 und m eine Zahl zwischen 0 und 30 bedeutet.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) m eine Zahl zwischen 0 und 3 und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet.
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) –CO-R" für einen Ricinolsäurerest und RO für einen Glycerinrest stehen.
7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) RO für einen Methanolrest und R" für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 5 bis 17 C-Atomen steht.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) einen HLB-Wert zwischen 4 und 10 aufweisen.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis zwischen dem biologischem Material und den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) zwischen 1 : 1 und 1 : 100 beträgt.
10. Verwendung von Verbindungen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß R' für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und G für eine Glucoseeinheit steht und x den Wert 1,2 bis 2,0 aufweist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01371

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/30 A01N63/00 A01N63/04 //(A01N63/00,25:30),  
(A01N63/04,25:30)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 24013 A (ECOSCIENCE CORP) 9 December 1993 (1993-12-09) page 1, paragraph 1 page 5, paragraph 2 page 6, paragraph 1 page 7, paragraph 2 page 17, paragraph 2 page 18, paragraph 2	1-10
Y	---	1-10
Y	WO 00 02451 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;TAPAVICZA STEPHAN VON (DE); BELL DORIS (D) 20 January 2000 (2000-01-20) page 3, line 9 - line 15 page 4, paragraph 2 - paragraph 3 page 5, paragraph 4 -page 9, paragraph 1 page 11, paragraph 3 -page 12, paragraph 1 --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2002

Date of mailing of the international search report

23/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01371

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 12868 A (NONOMURA ARTHUR M ; BENSON ANDREW A (US)) 18 March 1999 (1999-03-18) the whole document	1,9,10
X	EP 0 664 955 A (NEMATECH CO LTD) 2 August 1995 (1995-08-02) page 2, line 42 - line 43 page 3, line 21 - line 23	1-6
X	EP 0 900 524 A (JAPAN TOBACCO INC) 10 March 1999 (1999-03-10) page 3, line 11 - line 21 page 4, line 28 - line 41	1-4,6,8
X	WO 89 04602 A (BIOSYS) 1 June 1989 (1989-06-01) page 9, line 1 - line 23	1-3,8
X	WO 96 28022 A (MYCOGEN CORP) 19 September 1996 (1996-09-19) page 4, line 33 - line 37 page 5, line 18 - line 27 page 6, line 18 - line 24 page 7, line 30 -page 8, line 33	1,2,4,7, 8
X	US 5 747 025 A (MEADOWS MARTIN PAUL ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) column 1, line 23 - line 32 column 4, line 39 - line 59	1,2,4,5, 8
X	R.PRASAD: "Role of Adjuvants in Modyfying the Efficacy of a Biohrbicide on Forest Species: Compatabilty Studies under Laboratory Conditions" PESTICIDE SCIENCE., vol. 38, no. 3, 1993, pages 273-275, XP002204695 ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER. BARKING., GB ISSN: 0031-613X page 275, paragraph 2 column 2, paragraph 4	1
A	US 5 747 029 A (TILLEY ANTHONY M ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) example 5	2-10
A	WO 99 55645 A (HENKEL CORP) 4 November 1999 (1999-11-04) page 1, paragraph 4 -page 7, paragraph 1 page 15, paragraph 6 -page 18	1-10

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01371

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 60851 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ; REINHARDT JUERGEN (DE); BEHLER ANSGAR (DE) 2 December 1999 (1999-12-02) page 2, paragraph 3 page 5, paragraph 4 -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01371

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9324013	A	09-12-1993	AU 4095897 A	08-01-1998
			AU 679684 B2	10-07-1997
			AU 4394993 A	30-12-1993
			BR 9306616 A	08-12-1998
			CA 2136204 A1	09-12-1993
			EP 0649278 A1	26-04-1995
			JP 7508645 T	28-09-1995
			US 5989898 A	23-11-1999
			WO 9324013 A2	09-12-1993
			US 5679362 A	21-10-1997
WO 0002451	A	20-01-2000	DE 19830889 A1	13-01-2000
			DE 19849253 A1	27-04-2000
			AU 4903599 A	01-02-2000
			BR 9912027 A	20-11-2001
			CN 1311631 T	05-09-2001
			WO 0002451 A1	20-01-2000
			EP 1096853 A1	09-05-2001
			NO 20010153 A	08-03-2001
			TR 200003811 T2	21-06-2001
			AU 1039900 A	15-05-2000
			BR 9914802 A	10-07-2001
			CN 1328418 T	26-12-2001
			WO 0024255 A1	04-05-2000
			EP 1124420 A1	22-08-2001
WO 9912868	A	18-03-1999	US 5958104 A	28-09-1999
			AU 743615 B2	31-01-2002
			AU 9316698 A	29-03-1999
			BR 9812457 A	19-09-2000
			EP 1027309 A1	16-08-2000
			WO 9912868 A1	18-03-1999
EP 0664955	A	02-08-1995	JP 7206619 A	08-08-1995
			AU 683322 B2	06-11-1997
			AU 1025595 A	03-08-1995
			BR 9500340 A	17-10-1995
			CN 1108886 A ,B	27-09-1995
			EP 0664955 A1	02-08-1995
			ES 2126795 T3	01-04-1999
			US 5593668 A	14-01-1997
EP 0900524	A	10-03-1999	JP 10182309 A	07-07-1998
			AU 709557 B2	02-09-1999
			AU 7840198 A	31-07-1998
			EP 0900524 A1	10-03-1999
			US 6143312 A	07-11-2000
			CA 2247010 A1	09-07-1998
			CN 1211898 A	24-03-1999
			WO 9828977 A1	09-07-1998
WO 8904602	A	01-06-1989	US 5023183 A	11-06-1991
			AT 127658 T	15-09-1995
			AU 2713088 A	14-06-1989
			AU 620833 B2	27-02-1992
			CA 1318625 A1	01-06-1993
			DE 3854477 D1	19-10-1995
			DE 3854477 T2	07-03-1996

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01371

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8904602	A		EP 0390819 A1	10-10-1990
			HU 54269 A2	28-02-1991
			JP 2723206 B2	09-03-1998
			JP 3501803 T	25-04-1991
			RU 2044484 C1	27-09-1995
			WO 8904602 A1	01-06-1989
WO 9628022	A	19-09-1996	AU 5174596 A	02-10-1996
			WO 9628022 A2	19-09-1996
			US 6103768 A	15-08-2000
US 5747025	A	05-05-1998	US 5501852 A	26-03-1996
US 5747029	A	05-05-1998	NONE	
WO 9955645	A	04-11-1999	AU 3740499 A	16-11-1999
			WO 9955645 A1	04-11-1999
WO 9960851	A	02-12-1999	DE 19823252 A1	02-12-1999
			AU 737601 B2	23-08-2001
			AU 4041299 A	13-12-1999
			WO 9960851 A1	02-12-1999
			EP 1082007 A1	14-03-2001
			US 6403529 B1	11-06-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01371

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N25/30 A01N63/00 A01N63/04 //(A01N63/00,25:30),  
(A01N63/04,25:30)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 24013 A (ECOSCIENCE CORP) 9. Dezember 1993 (1993-12-09) Seite 1, Absatz 1 Seite 5, Absatz 2 Seite 6, Absatz 1 Seite 7, Absatz 2 Seite 17, Absatz 2 Seite 18, Absatz 2	1-10
Y	---	1-10
Y	WO 00 02451 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;TAPAVICZA STEPHAN VON (DE); BELL DORIS (D) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Seite 3, Zeile 9 - Zeile 15 Seite 4, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 5, Absatz 4 -Seite 9, Absatz 1 Seite 11, Absatz 3 -Seite 12, Absatz 1 --- -/--	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99 12868 A (NONOMURA ARTHUR M ; BENSON ANDREW A (US)) 18. März 1999 (1999-03-18) das ganze Dokument	1,9,10
X	EP 0 664 955 A (NEMATECH CO LTD) 2. August 1995 (1995-08-02) Seite 2, Zeile 42 - Zeile 43 Seite 3, Zeile 21 - Zeile 23	1-6
X	EP 0 900 524 A (JAPAN TOBACCO INC) 10. März 1999 (1999-03-10) Seite 3, Zeile 11 - Zeile 21 Seite 4, Zeile 28 - Zeile 41	1-4,6,8
X	WO 89 04602 A (BIOSYS) 1. Juni 1989 (1989-06-01) Seite 9, Zeile 1 - Zeile 23	1-3,8
X	WO 96 28022 A (MYCOGEN CORP) 19. September 1996 (1996-09-19) Seite 4, Zeile 33 - Zeile 37 Seite 5, Zeile 18 - Zeile 27 Seite 6, Zeile 18 - Zeile 24 Seite 7, Zeile 30 - Seite 8, Zeile 33	1,2,4,7,8
X	US 5 747 025 A (MEADOWS MARTIN PAUL ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) Spalte 1, Zeile 23 - Zeile 32 Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 59	1,2,4,5,8
X	R.PRASAD: "Role of Adjuvants in Modyfying the Efficacy of a Biohrbicide on Forest Species: Compatabilty Studies under Laboratory Conditions" PESTICIDE SCIENCE., Bd. 38, Nr. 3, 1993, Seiten 273-275, XP002204695 ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER. BARKING., GB ISSN: 0031-613X Seite 275, Absatz 2 Spalte 2, Absatz 4	1
A	US 5 747 029 A (TILLEY ANTHONY M ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) Beispiel 5	2-10
A	WO 99 55645 A (HENKEL CORP) 4. November 1999 (1999-11-04) Seite 1, Absatz 4 - Seite 7, Absatz 1 Seite 15, Absatz 6 - Seite 18	1-10

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 60851 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;REINHARDT JUERGEN (DE); BEHLER ANSGAR (DE) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Seite 2, Absatz 3 Seite 5, Absatz 4 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01371

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9324013 A	09-12-1993	AU 4095897 A	08-01-1998
		AU 679684 B2	10-07-1997
		AU 4394993 A	30-12-1993
		BR 9306616 A	08-12-1998
		CA 2136204 A1	09-12-1993
		EP 0649278 A1	26-04-1995
		JP 7508645 T	28-09-1995
		US 5989898 A	23-11-1999
		WO 9324013 A2	09-12-1993
		US 5679362 A	21-10-1997
WO 0002451 A	20-01-2000	DE 19830889 A1	13-01-2000
		DE 19849253 A1	27-04-2000
		AU 4903599 A	01-02-2000
		BR 9912027 A	20-11-2001
		CN 1311631 T	05-09-2001
		WO 0002451 A1	20-01-2000
		EP 1096853 A1	09-05-2001
		NO 20010153 A	08-03-2001
		TR 200003811 T2	21-06-2001
		AU 1039900 A	15-05-2000
		BR 9914802 A	10-07-2001
		CN 1328418 T	26-12-2001
		WO 0024255 A1	04-05-2000
		EP 1124420 A1	22-08-2001
WO 9912868 A	18-03-1999	US 5958104 A	28-09-1999
		AU 743615 B2	31-01-2002
		AU 9316698 A	29-03-1999
		BR 9812457 A	19-09-2000
		EP 1027309 A1	16-08-2000
		WO 9912868 A1	18-03-1999
EP 0664955 A	02-08-1995	JP 7206619 A	08-08-1995
		AU 683322 B2	06-11-1997
		AU 1025595 A	03-08-1995
		BR 9500340 A	17-10-1995
		CN 1108886 A ,B	27-09-1995
		EP 0664955 A1	02-08-1995
		ES 2126795 T3	01-04-1999
		US 5593668 A	14-01-1997
EP 0900524 A	10-03-1999	JP 10182309 A	07-07-1998
		AU 709557 B2	02-09-1999
		AU 7840198 A	31-07-1998
		EP 0900524 A1	10-03-1999
		US 6143312 A	07-11-2000
		CA 2247010 A1	09-07-1998
		CN 1211898 A	24-03-1999
		WO 9828977 A1	09-07-1998
WO 8904602 A	01-06-1989	US 5023183 A	11-06-1991
		AT 127658 T	15-09-1995
		AU 2713088 A	14-06-1989
		AU 620833 B2	27-02-1992
		CA 1318625 A1	01-06-1993
		DE 3854477 D1	19-10-1995
		DE 3854477 T2	07-03-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01371

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8904602 A		EP 0390819 A1	10-10-1990
		HU 54269 A2	28-02-1991
		JP 2723206 B2	09-03-1998
		JP 3501803 T	25-04-1991
		RU 2044484 C1	27-09-1995
		WO 8904602 A1	01-06-1989
WO 9628022 A	19-09-1996	AU 5174596 A	02-10-1996
		WO 9628022 A2	19-09-1996
		US 6103768 A	15-08-2000
US 5747025 A	05-05-1998	US 5501852 A	26-03-1996
US 5747029 A	05-05-1998	KEINE	
WO 9955645 A	04-11-1999	AU 3740499 A	16-11-1999
		WO 9955645 A1	04-11-1999
WO 9960851 A	02-12-1999	DE 19823252 A1	02-12-1999
		AU 737601 B2	23-08-2001
		AU 4041299 A	13-12-1999
		WO 9960851 A1	02-12-1999
		EP 1082007 A1	14-03-2001
		US 6403529 B1	11-06-2002